

## 明 細 書

## ダイヤモンド電極の成膜方法

## 技術分野

本発明は、水処理や廃液処理などの電解処理装置等に用いられるダイヤモンド電極の成膜方法に関する。

## 背景技術

ボロンドーピングされたダイヤモンド層で被覆したダイヤモンド電極は、電気化学電位幅が広く、高い酸化活性を持つOHラジカルを作るので、従来の電極では分解困難な物質を分解したり強力な殺菌効果を発揮することが知られており、水処理や廃液処理その他広い分野での応用が期待されている。しかしながら現状は、ダイヤモンド層の成膜速度が極めて遅くダイヤモンド電極が貴金属より高価であること、及びダイヤモンド電極上に発生するOHラジカルがダイヤモンド膜を分解消耗させたり、膜が剥離するなどの耐久性の問題などが実用化を妨げている。すなわち、ダイヤモンド膜の耐久性を向上するために成膜速度を下げたり膜厚を増加しようとする、成膜時間が延びてコストアップとなり、耐久性とコストダウンとは背反の関係にある。

一方、マイクロ波プラズマCVDによるダイヤモンド薄膜の高速成膜方法として、基板に接するダイヤモンド層（第1層）を低速で成膜すれば、その上に2倍位の高速で成膜しても不純物生成が少ないという実験結果から、第1層は炭素源となるメタンの濃度を0.3%以下にして低速度で高品質の薄層を成膜し、この上に第1層より高いメタン濃度で第2層を高速成膜する方法が特開平11-157990「ダイヤモンド単結晶薄膜製造方法」において提案されて

いる。しかしながら、この成膜方法においても、第2層（ダイヤモンド表面側）の膜質低下を防ぐ為にはメタン濃度を0.5%以下に抑える必要があるので、成膜速度は0.3  $\mu\text{m}$ /時程度となって実質的な成膜時間はそれ程短縮できない。

#### 発明の開示

以上に鑑みこの発明は、電解処理装置等に用いられるダイヤモンド電極において、ダイヤモンド層の耐久性を向上せしめると共に高速で成膜して低コスト化し得ることを課題としている。

上記課題の解決に当って、発明者は前記文献や実験的知見から下記の事象に着目した。

(1) 熱フィラメントCVD・プラズマCVD・その他のCVD成膜法において、高濃度のメタンを供給して成膜速度を上げると、ダイヤモンド膜中に黒鉛・無定形炭素・基板炭化物などの不純物や結晶欠陥が増加し、膜は透明でなく黒色となる。

(2) 常温ではダイヤモンドの耐蝕性は極めて大きいですが、膜に混在するこれらの不純物は陽極で発生するOHラジカルで容易に酸化され、その結果ダイヤモンド膜の消耗と剥離を招く。

(3) 良質のダイヤモンド膜は低質のダイヤモンド膜表面の欠陥を補修する機能があり、ダイヤモンド膜表面の成膜速度を小さくして実質的に不純物混入の無い良質の膜を欠陥のある低質膜上に成膜すれば、OHラジカルによる酸化浸蝕や電解液の膜内部への侵入が阻止され、ダイヤモンド膜の耐久性が高められる。低成膜速度でも1  $\mu\text{m}$ 以下の薄層であれば成膜時間は短いので、コスト負担は少ない。

(4) 基板に接するダイヤモンド膜を高速で成膜すると無定形炭素類が増加するが、無定形炭素には基板への付着力を増強する効果があり、且つ数十  $\mu\text{m}$ の膜厚範囲であれば膜厚が厚いほど膜に加わる外力が分散して膜強度が向上するので、基板に接するダイヤモンド

膜は5  $\mu\text{m}$ 以上に厚くする方がよい。ダイヤモンド膜を高速で成膜すれば膜厚を厚くしても成膜時間が短いので、コスト負担は少ない。

(5) ダイヤモンド薄膜の基板材料としてはSi、Mo、W、Fe、Ni、Co、黒鉛、等々各種の材料が周知であるが、熱膨張率が低くダイヤモンド膜との付着性が良いSiがダイヤモンド電極の基板として多く用いられている。一方、黒鉛は熱膨張率は高いが低コストであるのみならず、基板に接するダイヤモンド膜に黒鉛の含有量が多くなっても基板と同材質なのでむしろ基板との接着性が改善され、且つ膜の平均熱膨張率が基板の熱膨張率に近づくので熱膨張差による熱応力が緩和される、などの利点が期待できる。

上記の特徴的事象に基づき、課題を解決する手段として、請求項1に記載の発明は、炭素源と水素などとの混合ガスを供給してCVD法により基板上にダイヤモンド層を被覆する方法において、最上面に実質的に不純物混入のない良質なダイヤモンド膜を薄く成膜追加することを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

また請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、基板上に高濃度の炭素源を供給して高速で低質の第1層ダイヤモンド膜を厚く成膜する第1工程と、第1層ダイヤモンド膜の上に低濃度の炭素源を供給して低速で良質の第2層ダイヤモンド膜を薄く成膜する第2工程とからなることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

また請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、CVD法が熱フィラメントCVDまたはマイクロ波プラズマCVDであって、炭素源がメタンであり、第1工程のメタン濃度を1～10%とし、第2工程のメタン濃度を1%以下好ましくは0.3%以下とすることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

また請求項4に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、第1層ダイヤモンド膜の厚さを1  $\mu\text{m}$ 以上好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以上、

第2層ダイヤモンド膜の厚さを1  $\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

また請求項5に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、基板の材質を黒鉛とすることを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法である。

以上の説明で明らかなように本発明によれば、下記の効果がある。

ダイヤモンド電極表面には低速で良質の第2層ダイヤモンド膜が薄く成膜されているので、OHラジカルによる膜の酸化浸蝕や電解液の膜内部への侵入が阻止され、ダイヤモンド電極の耐久性が高められる。第2層ダイヤモンド膜の成膜速度は低いが膜厚が薄いので、コスト負担は少ない。

また、基板に接する第1層ダイヤモンド膜は高速で成膜されるので黒鉛や無定形炭素を多く含むが、ダイヤモンド膜が厚いので膜に加わる外力が分散されて膜強度が向上し、且つ炭素の接着効果で基板への膜の付着力が増強される。第1層ダイヤモンド膜の膜厚は厚いが成膜速度が高いので、コスト負担は少ない。

また、基板の材質を黒鉛とすることにより、基板の低コスト化のみならず、基板に接する第1層ダイヤモンド膜中の黒鉛は基板と同材質なので膜と基板との接着性が改善され、且つ膜の平均熱膨張率が基板の熱膨張率に近づくので熱膨張差による熱応力が緩和される、などの効果を期待できる。

#### 図面の簡単な説明

図1Aおよび図1Bは本発明の原理説明図で、図1Aは本発明のダイヤモンド層の断面を拡大した模式図、図1Bは各ダイヤモンド層の成膜時のメタン濃度を示す模式図である。

図2は熱フィラメントCVD装置の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

図 1 A および 図 1 B は本発明の原理説明図で、図 1 A は本発明のダイヤモンド層の断面を拡大した模式図、図 1 B は各ダイヤモンド層の成膜時のメタン濃度を示す模式図、図 2 は熱フィラメント C V D 装置の説明図、をそれぞれ示す。

図 2 に示す熱フィラメント C V D 装置を例にとって説明すると、C V D 減圧容器 5 内に予めダイヤモンド微粒子の種結晶を表面にすり込んである基板 3 を置き、減圧容器 5 内を真空ポンプ 6 で吸引して  $1330 \sim 13300 \text{ Pa}$  ( $1.0 \sim 100 \text{ Torr}$ ) の減圧下で原料気体 7 を流し、外部に電気炉（記載せず）を設けて基板 3 を  $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  の温度に維持する。図中 8 は基板ホルダーを示す。原料気体 7 は水素ガス中に炭素源およびドーピング剤として微量のホウ素源を混入した混合ガスで、炭素源としては通常メタンが用いられ、ホウ素源としてはジボランが用いられる。基板の上方に  $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$  程度に加熱された熱フィラメント 4 を置くと、加熱された原料気体 7 は反応性に富む生成物となって拡散し、基板 3 の上にホウ素がドーパされたダイヤモンド膜が生成して成長する。

以上のプロセスにおいて、原料気体 7 中のメタン濃度は基板 3 上に生成するダイヤモンド膜の成膜速度、及び膜中に生成する黒鉛・無定形炭素・基板炭化物などの不純物や結晶欠陥の量を左右する重要な因子であり、メタン濃度が高いと成膜速度は上昇するが不純物や欠陥が増加し、メタン濃度が低いと不純物や欠陥は減るが成膜速度は減少する。原料気体中のメタン濃度が約  $0.3 \sim 5\%$  であると、ダイヤモンド膜の成膜速度は約  $1 \sim 5 \mu\text{m}/\text{時}$  になるが、良質のダイヤモンド膜を成膜するためにはメタン濃度は  $1\%$  以下、好ましくは  $0.3\%$  程度とする必要がある。

本法は図 1 A および 図 1 B に示すように、第 1 工程ではメタン濃度  $V1$  を  $1 \sim 10\%$  とする高濃度メタンの原料気体 7 を供給して、

基板 3 に接する第 1 層ダイヤモンド膜 1 の厚さ  $T_1$  を  $5\ \mu\text{m}$  以上に厚く成膜する。次に第 2 工程では第 1 層ダイヤモンド膜 1 の上に、メタン濃度  $V_2$  を  $0.3\%$  ( $< 1\%$ ) 程度とする低濃度メタンの原料気体 7 を供給し、厚さ  $T_2$  が  $1\ \mu\text{m}$  以下となる薄い膜厚で第 2 層ダイヤモンド膜 2 を成膜する。第 1 工程におけるメタン濃度  $V_1$  を  $5\%$  とすると対応する成膜速度は約  $5\ \mu\text{m}/\text{時}$  なので、膜厚  $T_1$  を  $5\ \mu\text{m}$  以上に厚く成膜しても成膜時間は 1 時間強程度であり、また第 2 工程において  $0.3\%$  程度のメタン濃度  $V_2$  に対応する成膜速度は約  $1\ \mu\text{m}/\text{時}$  なので、膜厚  $T_2$  を  $1\ \mu\text{m}$  以下に薄くすれば成膜時間は 1 時間弱程度となり、全工程の所要成膜時間は 2 時間のオーダーとなって産業的に実用性のある時間で良質のダイヤモンド電極が得られることになる。

以上の成膜法により、ダイヤモンド電極表面には薄くても良質で緻密な第 2 層ダイヤモンド膜 2 が成膜されているので、OH ラジカルによる膜の酸化浸蝕や電解液の膜内部への侵入が阻止され耐久性が高められる。また、第 1 層ダイヤモンド膜 1 は黒鉛や無定形炭素を多く含むが厚く成膜されているので、膜に加わる外力が分散されて膜強度が向上し、且つ炭素の接着効果で基板 3 へのダイヤモンド膜付着力は増強される。

基板の材質としては、熱膨張率が低く基板との付着性の良い Si が採用されるケースが多いが、本法は下記の理由で低コストの黒鉛を採用する。すなわち本法では、基板 3 に接する第 1 層ダイヤモンド膜 1 には黒鉛の含有量が多いので、基板 3 を黒鉛とすることによりダイヤモンド膜に含まれている同じ材質の黒鉛不純物によって接着性が改善されること、および膜の平均熱膨張率が基板の熱膨張率に近づくので熱膨張差による悪影響が緩和される、などの効果が期待できる。

### 産業上の利用の可能性

本法によりダイヤモンド電極が長寿命化し低コスト化されれば、飲料水やプールの殺菌処理などの従来の用途の他に、難分解性物質を含む水や廃液などの電解処理装置、水溶液中の微量物質のセンサ等々、広い用途で利用される可能性がある。

## 請求の範囲

1. 炭素源と水素などとの混合ガスを供給してCVD法により基板上にダイヤモンド層を被覆する方法において、最上面に実質的に不純物混入のない良質なダイヤモンド膜を成膜追加することを特徴とする、ダイヤモンド電極の成膜方法。
2. 基板上に高濃度の炭素源を供給して高速で低質の第1層ダイヤモンド膜を厚く成膜する第1工程と、第1層ダイヤモンド膜の上に低濃度の炭素源を供給して低速で良質の第2層ダイヤモンド膜を薄く成膜する第2工程とからなることを特徴とする、請求項1に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。
3. CVD法が熱フィラメントCVDまたはマイクロ波プラズマCVDであって、炭素源がメタンであり、第1工程のメタン濃度を1～10%とし、第2工程のメタン濃度を1%以下好ましくは0.3%以下とすることを特徴とする、請求項2に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。
4. 第1層ダイヤモンド膜の厚さを1 $\mu$ m以上好ましくは10 $\mu$ m以上、第2層ダイヤモンド膜の厚さを1 $\mu$ m以下とすることを特徴とする、請求項2に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。
5. 基板の材質を黒鉛とすることを特徴とする、請求項2に記載のダイヤモンド電極の成膜方法。



1/1

FIG. 1A

FIG. 1B

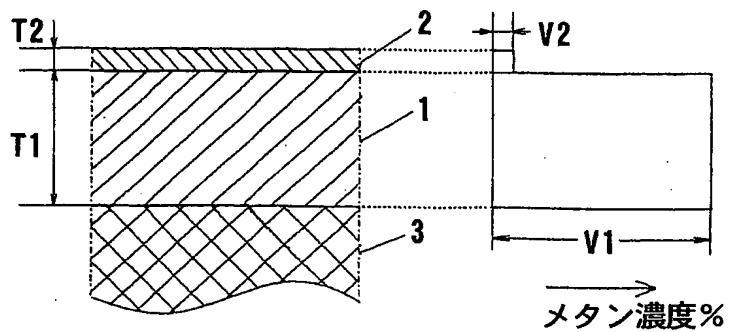
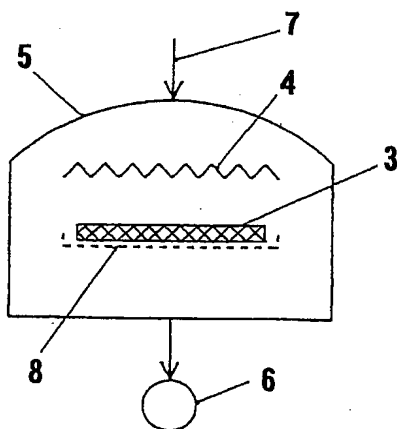


FIG. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010689

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C25B11/12, C23C16/27, C30B29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C25B11/12, C23C16/27, C30B29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-147527 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text (Family: none)	1-3, 5
E, X	JP 2004-231983 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Full text (Family: none)	1-3
E, X	JP 2004-210559 A (Kobe Steel, Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Full text (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 October, 2004 (22.10.04)Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010689

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-157990 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 15 June, 1999 (15.06.99), & US 6132816 A1 & EP 918100 A1	1-5
A	JP 11-269685 A (Permelec Electrode Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), (Family: none)	1-5
A	JP 1-317197 A (Kaneka Corp.), 21 December, 1989 (21.12.89), (Family: none)	1-5